

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-012489

(43)Date of publication of application : 14.01.1997

(51)Int.Cl.

C07C 27/14
B01J 23/88
B01J 27/199
B01J 37/00
C07C 45/35
C07C 45/37
C07C 47/22
C07C 57/055
// C07B 61/00

(21)Application number : 07-165675

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1995

(72)Inventor : ITO YASUO
NOMURA KOZABURO
TSUCHIMOTO KAZUYA
NAGAI KOICHI

(54) PRODUCTION OF UNSATURATED ALDEHYDE AND UNSATURATED CARBOXYLIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the deterioration of a catalyst for a long period and make it possible to reuse the deteriorated catalyst by performing a reaction in the co-presence of an unused complex oxide catalyst with the deteriorated catalyst used for a long period.

CONSTITUTION: This method for producing an unsaturated aldehyde and an unsaturated carboxylic acid comprises performing a gas phase catalytic oxidation of propylene, isobutylene or tertiary butanol with molecular oxygen in a fixed bed multi-tubular reaction apparatus, in the co-presence of an unused complex oxide catalyst of the formula (A is Ni and/or Co; B is Mn, Zn, etc.; C is P, Si, etc.; D is K, Cs, etc.; b to f are each 0-10, when a=12; g is 0-2; x is a value decided by the oxidation states of each of the elements) with the deteriorated used catalyst. For example, a method of burning the deteriorated catalyst in the shape of molded body and then filling it blended with the new catalyst, etc., are cited as a method for co-presenting the deteriorated catalyst with the unused new catalyst. Further, the coexistence of molybdenum oxide is preferable in order to supplement molybdenum in the above reaction.

Mo a B b c f g x A B c d e f g x

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3296146

[Date of registration] 12.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-12489

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 27/14		9155-4H	C 0 7 C 27/14	A
B 0 1 J 23/88			B 0 1 J 23/88	X
27/199			27/199	X
37/00			37/00	Z
C 0 7 C 45/35			C 0 7 C 45/35	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-165675

(22) 出願日 平成7年(1995)6月30日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 伊藤 康夫

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(72) 発明者 野村 好三郎

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(72) 発明者 土本 和也

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 プロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールを固定床多管式反応器にて分子状酸素で気相接触酸化して相当する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する方法において、触媒性能の劣化を抑制し触媒寿命を延長するための方法を提供することにある。

【構成】 一般式 Moa Bib Fec Ad Be Cf D q Ox

で示される複合酸化物触媒を用い、固定床多管式反応器にてプロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールを分子状酸素で気相接触酸化して相当する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する方法において、反応に未使用の複合酸化物触媒及び複合酸化物触媒を反応に使用して性能の劣化した触媒を共存させて反応することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $\text{Mo a Bi b Fe c Ad Be C f Dg Ox}$

(式中、Mo、Bi、Feはそれぞれモリブデン、ビスマス及び鉄を表し、Aはニッケル及び／又はコバルトを表し、Bはマンガン、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、スズ及び鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Cはリン、ホウ素、ヒ素、テルル、タングステン、アンチモン及びケイ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Dはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、 $a=12$ としたとき、 $0 < b \leq 10$ 、 $0 < c \leq 10$ 、 $0 < d \leq 10$ 、 $0 \leq e \leq 10$ 、 $0 \leq f \leq 10$ 、 $0 < g \leq 2$ であり、xは各元素の酸化状態により定まる値である)で示される複合酸化物触媒を用い、固定床多管式反応器にてプロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールを分子状酸素で気相接触酸化して相当する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する方法において、反応に未使用の複合酸化物触媒及び複合酸化物触媒を反応に使用して性能の劣化した触媒を共存させて反応することを特徴とする不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造方法。

【請求項2】 反応に未使用の複合酸化物触媒及び性能の劣化した触媒とともに酸化モリブデンを共存させる請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 性能の劣化した触媒の成形体を粉碎後、反応に未使用の複合酸化物触媒粉末と混合、成形して用いる請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 性能の劣化した触媒の成形体を粉碎後、反応に未使用の複合酸化物触媒粉末及び酸化モリブデン粉末と混合、成形して用いる請求項1又は請求項2記載の製造方法。

【請求項5】 性能の劣化した触媒の成形体を反応に未使用の複合酸化物触媒成形体と混合して用いる請求項1記載の製造方法。

【請求項6】 性能の劣化した触媒の成形体を、反応に未使用の複合酸化物触媒成形体及び三酸化モリブデンの成形体と混合して用いる請求項1又は請求項2記載の製造方法。

【請求項7】 性能の劣化した触媒を $400 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して用いる請求項1、2、3、4、5又は6記載の製造方法。

【請求項8】 性能の劣化した触媒の量が、反応に未使用の複合酸化物触媒の $5 \sim 70$ 重量%である請求項3又は請求項4記載の製造方法。

【請求項9】 性能の劣化した触媒の量が、反応に未使用の複合酸化物触媒の $6 \sim 80$ 体積%である請求項5又は請求項6記載の製造方法。

【請求項10】 反応器の原料ガス入口側に性能の劣化した触媒を存在させる請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールを気相接触酸化して不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する方法に関する。詳しくは反応に使用して性能の劣化した触媒(以下、劣化触媒と称する)を再利用して触媒の性能劣化を抑制する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】いわゆるモリブデン-ビスマス系複合酸化物触媒を用いた気相接触酸化反応によるプロピレンからのアクロレイン及びアクリル酸の製造、イソブチレン又はターシャリーブタノールからのメタクロレイン及びメタクリル酸の製造、また気相接触アンモ酸化によるアクリロニトリル、メタクリロニトリルの製造技術はよく知られているところである。しかし本系触媒は長期間反応を継続すると、時間経過と共に触媒の性能劣化により反応活性、選択性が低下するという問題点を有している。

【0003】この複合酸化物触媒の性能劣化を抑制する方法について、これまでいくつか提案されている。例えば特公昭53-30688号公報には、ホットスポットの生じやすい部分の触媒を不活性な物質で希釈する方法が開示されている。また特公昭63-38331号公報には、触媒成分の一部であるアルカリ金属とタリウム群元素の種類及び／又は量を変えることにより、活性を制御された複数種の触媒を用意し、原料ガス入口側より出口側に向かって活性の高い触媒を配置する方法が提案されている。

【0004】上記のような触媒の希釈又は触媒の組成変更により活性を制御してホットスポットを抑える方法は、劣化原因の一つである触媒中のモリブデンの揮散をある程度抑制する有効な方法であるものの、触媒性能の劣化を長期的に抑制できない等、工業的に必ずしも満足できる方法ではない。

【0005】また触媒の寿命を延長する方法に完全なものがないため、劣化触媒を再生する方法がいくつか提案されている。例えば特公平6-29502号公報には、実質的に空気からなる雰囲気中で $380 \sim 540^\circ\text{C}$ の温度で熱処理する方法が、また特公平5-70503号公報には分子状酸素と水蒸気を含む酸化性ガス流通下 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度で熱処理する方法が開示されている。更に特開平5-184945号公報には、原料ガス入口部分の $2 \sim 10$ 重量%を除去し、残りを分子状酸素含有ガス雰囲気中で $300 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度で熱処理する再生方法が開示されている。

【0006】以上のような熱処理による再生方法は、反応により変化した触媒表面組成を固体内部からの拡散によって修復する効果によると説明されているが、これによる再生の効果は十分でなく、特開平5-184945

10

20

30

40

50

号公報にも示されているようにガス入口部分のように劣化の程度の大きい部分は完全には再生することはできず、また何度も繰り返し再生することは不可能である。

【0007】劣化触媒の再生方法の一つとして、揮散により減少したモリブデンを何らかの方法で補充する再生方法が、特開昭50-49201号公報、特開昭52-131989号公報、特公昭63-33903号公報等に示されているが、これらはいずれも具体的な実施例の開示は高温で使用するプロピレンのアンモ酸化触媒の再生に関するものであり、固定床で行われるプロピレン、イソブチレンの部分酸化に用いられる触媒の具体的な再生方法については示されておらず、開示されている処理方法では酸化モリブデンが活性を有しており、再生不十分であるか複合酸化物がシンタリングを起こし、活性及び選択性が低下してしまう。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このように触媒性能の劣化を抑制又は劣化触媒を再生する方法として充分に有効な方法は未だ見出されていない。本発明の課題は、プロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールを固定床多管式反応器にて分子状酸素で気相接触酸化して相当する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する方法において、触媒性能の劣化を抑制し触媒寿命を延長するための方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる課題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、プロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールを気相接触酸化して不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する方法において、該反応に優れた触媒活性を有する反応に未使用の複合酸化物触媒（以下、新触媒と称する）と共に、該複合酸化物触媒を反応に使用して性能劣化した劣化触媒を共存させて反応することにより、触媒の再利用が可能となるとともに、長期にわたって該触媒の性能劣化が抑制されることを見出だし、本発明に至った。

【0010】すなわち本発明は、一般式 $Mo_a Bi_b Fe_c Ad Be Cf Dg Ox$

（式中、Mo、Bi、Feはそれぞれモリブデン、ビスマス及び鉄を表し、Aはニッケル及び／又はコバルトを表し、Bはマンガン、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、スズ及び鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Cはリン、ホウ素、ヒ素、テルル、タングステン、アンチモン及びケイ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Dはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、 $a=12$ としたとき、 $0 < b \leq 10$ 、 $0 < c \leq 10$ 、 $0 < d \leq 10$ 、 $0 \leq e \leq 10$ 、 $0 \leq f \leq 10$ 、 $0 < g \leq 2$ であり、xは各元素の酸化状態により定まる値である）で示される複合酸化物触

媒を用い、固定床多管式反応器にてプロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールを分子状酸素で気相接触酸化して相当する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する方法において、反応に未使用の複合酸化物触媒及び該触媒を反応に使用して性能の劣化した触媒を共存させて反応することを特徴とする不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造方法である。

【0011】本発明は固定床多管式反応器を用いてプロピレンを分子状酸素で気相接触酸化してアクロレイン及びアクリル酸を製造する方法、イソブチレン又はターシャリーブタノールを分子状酸素で気相接触酸化してメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する方法に適用される。

【0012】本発明において、用いられる触媒は、通常、プロピレン又はイソブチレンの酸化又はアンモ酸化に使用されている複合酸化物であり、その組成は上記一般式で示されるものであり、例えば特公昭47-27490号公報、特公昭47-32044号公報、特公昭47-42241号公報に記載されている。なお上記一般式に示される元素以外の元素を含んだ組成であっても差し支えない。

【0013】本発明に用いられる具体的な触媒としては、例えば、下記の組成（酸素原子を除く）の触媒等が挙げられる。

$Mo_{12} Bi_{0.1-5} Fe_{0.5-5} Co_{5-10} Cs_{0.01-1} Si_{0.1-20}$

$Mo_{12} W_{0.1-2} Bi_{0.1-5} Fe_{0.5-5} Co_{5-10} Cs_{0.01-1} Si_{0.1-20}$

$Mo_{12} W_{0.1-2} Bi_{0.1-5} Fe_{0.5-5} Co_{5-10} K_{0.01-1} Si_{0.1-20}$

$Mo_{12} Bi_{0.1-5} Fe_{0.5-5} Co_{5-10} Tl_{0.01-1} P_{0.01-2} Si_{0.1-20}$

$Mo_{12} Bi_{0.1-5} Fe_{0.5-5} Ni_{5-10} Tl_{0.01-1} P_{0.01-2} Si_{0.1-20}$

【0014】この複合酸化物触媒は優れた触媒活性を有するが、これを長期に使用していると、反応時間の経過と共に触媒が性能劣化して、反応率、目的生成物の選択率等の反応成績が悪くなる。その原因の一つは、触媒中のモリブデンの一部が高温により昇華、逃散するためと考えられている。本発明者らは先に、この触媒劣化の抑制効果として、本反応に実質的に不活性な酸化モリブデンを少なくとも原料入口側の触媒と共存させる方法を提案した（特開平5-154885号公報）。

【0015】この方法は、触媒の劣化が主として入口部のモリブデン成分の揮散によってもたらされること、反応収率を落とさないためには本反応に実質的に不活性な酸化モリブデンの形で共存させる必要があることを見いだしたものである。酸化モリブデンはそれ自身不活性希釈材であるので入口側にこれを用いれば、入口側の活性を低く抑える方法の一つとなるものであるが、活性を制

御するにはかなり大量の例えば20～60%の酸化モリブデンを共存させる必要があり、一方劣化を抑える為には比較的少量、例えば2～20%の共存で十分である。

【0016】本発明の方法は、活性を制御するための希釈材として、同種の複合酸化物ではあるが長期の反応により性能の劣化した劣化触媒を用いることにより、触媒劣化の抑制という目的を達成しようとするものである。そのうえにモリブデン補充のための酸化モリブデンを共存させるとさらに効果大きい。

【0017】劣化触媒は、反応活性のみ低下して反応の選択率の低下していない場合にはそのまま希釈剤として用いることも可能ではあるが、選択性が低下している場合及び劣化触媒の活性を制御したい場合には再焼成して用いることが望ましい。共存させる劣化触媒の量は特に限定されるものではないが、劣化触媒を粉砕して新触媒と成形して用いる場合には、通常、新触媒に対し5～70重量%、劣化触媒を成形体のままで用いる場合には、通常、新触媒に対し6～80体積%である。劣化触媒の焼成温度も特に限定されるものではないが、通常、400～700℃である。劣化触媒の量及び/又は劣化触媒の焼成温度により混合触媒層の活性を制御することが可能である。

【0018】劣化触媒を新触媒と共存させる方法は特に限定されるものでなく、劣化触媒を成形体のまま焼成し、成形した新触媒と、さらに好ましくは酸化モリブデンの成形体とともに混合充填する方法、反応器から抜き出した劣化触媒の成形体を粉砕し、新触媒粉末と、さらに好ましくは酸化モリブデン粉末とともに混合し、それを打錠成形、押し出し成形又は担持成形して得られる触媒を用いる方法でも良い。

【0019】共存させる劣化触媒の組成は新触媒の組成と上記組成の範囲内であれば全く同じものである必要はなく、例えば、イソブチレンの気相接触酸化に用いた劣化触媒をプロピレンの気相接触酸化に用いる新触媒と共存させても良い。

【0020】劣化触媒を新触媒と共存させる位置及び充填方法は、少なくとも反応ガス入口部に共存させることを除いては特に限定されるものでなく、触媒層全体にわたって共存させてもよく、入口部だけに共存させても良い。また連続的に活性を変えて入口部から出口部に向かって徐々に活性を高くなるように充填しても良い。少なくとも触媒の劣化しやすい入口部のホットスポット付近に共存させる方法がより効果的である。

【0021】アルカリ金属等の種類量を変えて活性を制御した触媒は、長期の運転による活性劣化挙動が異なり、例えば入口側に充填したアルカリ金属の多い触媒は出口側のアルカリ金属の少ない触媒に比べて活性の低下速度が大きく、長期の運転によって、入口側の活性のみが低下し、出口側の層に新たなホットスポットが出現するといった問題が起こる可能性がある。

【0022】それに対し、劣化触媒を混合することにより活性を制御したものは、通常、劣化触媒と新触媒は基本的には同一組成であるため、活性の経時変化の挙動が同じであり、そのような問題は起こりにくい。

【0023】プロピレン又はイソブチレンの分子状酸素による気相接触酸化反応の反応条件は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、反応温度280～400℃、反応圧力は減圧でも可能であるが、通常、常圧～5atm、酸素/オレフィン(モル比)は1～3、空間速度SV=500～5000/Hで行われる。

【0024】

【発明の効果】本発明により、プロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールの気相接触酸化反応における複合酸化物触媒の性能劣化を従来より長期にわたって抑制でき、また劣化した触媒の再利用もできることから、その工業的意義は大きいものがある。

【0025】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、反応率(%)、選択率(%)、収率(%)は、次の如く定義する。

反応率(%) = (反応したオレフィンのモル数/供給したオレフィンのモル数) × 100

選択率(%) = (生成物のモル数/反応したオレフィンのモル数) × 100

収率(%) = (生成物のモル数/供給したオレフィンのモル数) × 100

【0026】実施例1

〔複合酸化物触媒の調製〕モリブデン酸アンモニウム〔(NH₄)₂MoO₄・4H₂O〕11500gを温水37.6Lに溶解し、さらに20%シリカゾル(SiO₂)1630gを加え、これをA液とする。硝酸コバルト〔Co(NO₃)₂・6H₂O〕11080gおよび硝酸第二鉄〔Fe(NO₃)₂・9H₂O〕4400gおよび硝酸セシウム(CsNO₃)53gを温水20Lに溶解し、これをB液とする。純水3.2Lに60%硝酸750gを加え、硝酸ビスマス〔Bi(NO₃)₃・5H₂O〕2640gを溶解し、これをC液とする。次にB液とC液を混合する。

【0027】A液を攪拌しながら、B液とC液の混合液を添加してスラリーを得る。これを濃縮乾固後、空気流通下200～250℃で塩分解する。その後粉砕し、外径5mmφ、内径2mmφ、高さ6mmHの円筒状に押し出し成形し、460℃で6時間焼成して触媒A(新触媒)とした。酸素を除く触媒組成は、Mo₁₂Bi₁Fe₂Co₇Cs_{0.05}Si₁である。

【0028】同じ組成の触媒でプロピレンを接触気相酸化してアクリル酸の製造に使用し、触媒性能が劣化した劣化触媒を、成形体のまま600℃で焼成し、粉砕した。この粉末20部と上記の塩分解後で焼成前の触媒前

駆体粉末100部とを混合し、同じ形状に押し出し成形した。これを460℃で6時間焼成して触媒Bとした。

【0029】〔反応〕内径30mmφ、高さ6000mmHの反応管に、原料ガス入口側の触媒として、触媒Bを1.15L、その後に触媒Aを2.3L充填し、塩浴温度325℃でスタートし、プロピレン：空気：窒素：*

* スチーム=1：8：3：1.5のモル比でSV=1300h⁻¹、入口圧力2.8atmの条件で反応を行った。結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

反応時間	20日後	320日後
塩浴温度 (℃)	325	327
ホットスポット温度 (℃)	372	375
プロピレン反応率 (%)	97.7	97.6
アクロレイン収率 (%)	81.3	81.1
アクリル酸収率 (%)	11.2	11.3

【0031】比較例1

原料ガス入口部側に実施例1で作った触媒Aを希釈して充填した。すなわち触媒A0.8Lと磁性リング0.35Lを混合して充填し、出口側には触媒Aを2.3L充填して、実施例1と同様に反応を行った。結果を表2に※

※示す。比較例1の方がアクロレインとアクリル酸の総合収率の低下が大きい。

【0032】

【表2】

反応時間	15日後	310日後
塩浴温度 (℃)	325	326
ホットスポット温度 (℃)	375	380
プロピレン反応率 (%)	97.6	97.8
アクロレイン収率 (%)	80.8	79.6
アクリル酸収率 (%)	10.9	11.0

【0033】実施例2

モリブデン酸アンモニウム(NH₄)₂MoO₄・4H₂Oを空气中630℃で3時間焼成しMoO₃を得た。実施例1で得られた塩分解後の触媒前駆体粉末90部とこのMoO₃10部そして550℃で焼成した劣化触媒粉末20部を混合し、同じ形状に押し出し成形した。これを460℃で6時間焼成し触媒Cを得た。この触媒C★

★1.15Lをガス入口側に充填し、出口側には触媒A2.3Lを充填し、実施例1と同様に反応を行った。結果を表3に示す。塩浴温度の変化もごく僅かであり、反応収率の低下も全く見られなかった。

【0034】

【表3】

反応時間	25日後	330日後
塩浴温度 (℃)	325	327
ホットスポット温度 (℃)	370	372
プロピレン反応率 (%)	97.6	97.5
アクロレイン収率 (%)	81.5	81.7
アクリル酸収率 (%)	11.2	11.0

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C	45/37		C 0 7 C	45/37
	47/22	9049-4H		47/22
		9049-4H		
	57/055	9450-4H		57/055
// C 0 7 B	61/00	3 0 0	C 0 7 B	61/00
				3 0 0

(72)発明者 永井 功一
愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内